

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-151203

(43)Date of publication of application : 10.06.1997

(51)Int.Cl.

C08F 2/44
C08J 7/04
C09D 4/02
C09D 7/12
// C08F 20/20

(21)Application number : 07-318503

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 14.11.1995

(72)Inventor : KANEKO KATSUICHI
YOSHIOKA KANICHIRO

(30)Priority

Priority number : 07134708
07275044Priority date : 09.05.1995
29.09.1995

Priority country : JP

JP

(54) ULTRA VIOLET-CURING AND HEAT RAY SHIELDING RESIN COMPOSITION AND FILM COATED THEREWITH

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a UV-curing, low visible radiation absorbing, heat ray shielding, and abrasion resistant resin composition, and a film coated therewith.

SOLUTION: A UV-curing and heat ray shielding resin composition of high coating film hardness and abrasion resistance which is obtd. by dispersing particles of not more than 0.5 μ m diameter tin oxides having heat ray shielding capacity or pulverized tin oxides doped with antimony with carboxylic acid or polycarboxylic acid type dispersants into a polymer having multifunctional (meta) acrylate, which has a (meta) acryloyl group and is polymerized by an active energy ray, and a hydroxyl group, and a film coated with the resin composition are provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-151203

(43) 公開日 平成9年(1997)6月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/44	MCQ		C 0 8 F 2/44	MCQ
C 0 8 J 7/04			C 0 8 J 7/04	Z
C 0 9 D 4/02	P D V		C 0 9 D 4/02	P D V
7/12	P S K		7/12	P S K
// C 0 8 F 20/20	M M V		C 0 8 F 20/20	M M V
審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-318503

(22) 出願日 平成7年(1995)11月14日

(31) 優先権主張番号 特願平7-134708

(32) 優先日 平7(1995)5月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平7-275044

(32) 優先日 平7(1995)9月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 金子 勝一

埼玉県大宮市指扇領別所366-90

(72) 発明者 吉岡 乾一郎

埼玉県与野市上落合1090

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化型熱線遮断性樹脂組成物及びそれをコーティングしたフィルム

(57) 【要約】

【目的】 紫外線で硬化し、可視光領域の吸収が少なく、熱線遮断性のある、耐擦傷性に優れた樹脂組成物及びその樹脂組成物をコーティングしたフィルムを作ること。

【構成】 熱線吸収能を有する酸化錫又はアンチモンをドーパした酸化錫の超微粒を二個以上の(メタ)アクリロイル基を持つ活性エネルギー線重合性多官能(メタ)アクリレートとヒドロキシル基を有するポリマーの中にカルボン酸あるいはポリカルボン酸系分散剤を使用して分散せしめた塗膜硬度、および耐擦傷性に優れた紫外線硬化型熱線遮断性樹脂組成物及びその樹脂組成物でコーティングされたフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱線吸収能を有する粒子径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の酸化錫又はアンチモンをドーブした酸化錫の微粒子を(メタ)アクリロイル基を持つ活性エネルギー線重合性多官能(メタ)アクリレートとヒドロキシル基を有するポリマーの中に分散剤を使用して分散せしめた紫外線硬化性熱線遮断性樹脂組成物。

【請求項2】分散剤がカルボン酸系又はポリカルボン酸系の分散剤である請求項1の樹脂組成物。

【請求項3】請求項1に記載された樹脂組成物でコーティングされたフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸化錫又はアンチモンをドーブした酸化錫(以下ATOという)の微粒子を含有する塗膜硬度、耐擦傷に優れた紫外線硬化型熱線遮断性樹脂組成物及びそれをコーティングした熱線遮断性フィルムに関する。

【0002】熱線遮断性材料は、近年特に研究開発が盛んに行われている材料であり、近赤外領域の波長を有する半導体レーザー光等を光源とする感光材料、光ディスク用記録材料などの情報記録材料、赤外線カットフィルタあるいは熱線遮断フィルムとして建物の窓、車両の窓等に利用することが出来る。

【0003】

【従来の技術】従来、近赤外線吸収性の光線透過性材料としては、クロム、コバルト錯塩チオールニッケル錯体、アントラキノン誘導体等が知られている。その他、ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面にアルミニウム、銅などの金属を蒸着した熱線反射フィルムが知られている。かかる熱線反射フィルムは可視光をよく透過するが近赤外線・赤外線の熱線を反射するので、ガラス窓などの開口部に適用すると透明性を維持しつつ、太陽光の熱線あるいは室内からの輻射熱を反射して日照調整や断熱の効果をもつ。このような特性をいかして透明断熱フィルムは、建物の窓、冷凍・冷蔵ショウケース、防熱面、車両用窓、等に利用され、住居環境の向上や省エネルギー等に役だつ。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の熱線遮断材料は、有機系のものは耐久性が悪く環境条件の変化や時間の経過とともに初期の性能が劣化していくと言う欠点があった。一方錯体系のものは耐久性はあるが近赤外領域のみならず可視部にも吸収があり化合物そのものが強く着色しているものが多く用途が限られてしまつと言う欠点があった。

【0005】また、従来技術の熱線反射フィルムは、熱線のみならず可視光線まで金属蒸着層で反射するので窓ガラス等に張り付けると採光性が損なわれ室内が暗くなると言う致命的な欠点があった。更に、このような蒸着

層を形成させるには、その装置がおおがかりとなり、従ってコスト高となるため製品としての汎用性に乏しいものであった。

【0006】さらに、これら熱線反射フィルムは、実用上耐擦傷性を向上させるために熱線反射フィルムの外側面にハードコート処理をすることが望まれる。しかしながら、熱線吸収材料をコーティングした後、再度外面をハードコーティングをすることはコスト高になり、汎用性に乏しくなる。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、近赤・遠赤外領域に吸収がみられ着色が少なくかつ耐久性に優れた熱線遮断材料について鋭意検討を重ねた結果、特定の酸化錫又はATOの超微粒子を紫外線硬化性の樹脂中に分散せしめたことによって容易に紫外線を照射することによって硬化し、耐擦傷に優れた塗膜を、しかも一回のコーティングで得られる紫外線硬化型の熱線遮断性の樹脂組成物が得られることを見だし本発明を完成した。

【0008】すなわち本発明は、熱線吸収性のある酸化錫又はATOの粒子径 $0.5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下の微粒子を(メタ)アクリロイル基を持つ活性エネルギー線重合性多官能(メタ)アクリレートとヒドロキシル基を有するポリマーに分散剤を使用して分散せしめた塗膜硬度が堅く、耐擦傷性に優れた紫外線硬化型熱線遮断性樹脂組成物又はその硬化物に関する。更に、本発明は、その組成物をコーティングされたフィルムに関する。

【0009】熱線吸収のある金属としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化錫、硫化亜鉛等があるが、可視光領域において吸収が少なく、かつ透明な金属酸化物含有の皮膜を形成するためには、金属酸化物を粒子径 $0.5\mu\text{m}$ 以下、望ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下の微粒子の粉末にする必要がある。本特許の樹脂組成物中の酸化錫又はATOの含有量は要求される熱線遮断能に応じて任意に選ぶことが出来るが、有効な熱線遮断能を有するためには酸化錫又はATOの含有量は樹脂組成物に対し5重量%~70重量%が望ましい。樹脂中でこの粒子が凝集することなく安定に保たれねばならない。酸化物の含有量が余り多すぎると安定な酸化錫又はATOの分散物が得られず酸化錫又はATOが分離したり、凝集して粒子が大きくなり透明な樹脂皮膜を形成しがたない。又、本特許に用いられるATOは例えば特開昭58-117228号公報や特開平6-262717号公報に記載された方法によって得ることができ、ドーピングされたアンチモンの酸化錫に対する割合は任意に選択することができる。例えば酸化アンチモン0.1~50重量%含有する酸化錫である。

【0010】本発明に用いられる紫外線硬化型樹脂の(メタ)アクリロイル基を持つ重合性(メタ)アクリレートとしては例えばネオペンチルグリコール(メタ)ア

クリレート、1, 6-ヘキサシクロオールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられるが、耐擦傷性に優れた塗膜を得るためには、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの多官能アクリレートが好ましい。紫外線硬化型樹脂の組成物の樹脂成分に対する該アクリレートの割合は、50重量%以上98重量%以下がよく、より好ましくは80重量%以上98%以下が望ましい。

【0011】ヒドロキシ基を有するポリマーとしては、ポリエステル樹脂、ブチラル樹脂等を挙げることができる。例えばポリエステル樹脂としては、バイロン(東洋防(株)製のポリエステル樹脂)、ブチラル樹脂としては、積水化学製のエスレックを挙げることが出来る。ヒドロキシ基を有するポリマーは、金属酸化物の分散性が良好であると同時に、インキの密着性を向上させたり、皮膜の収縮を緩和したりするはたらきがあり必須の成分である。ヒドロキシ基含有のポリマーの組成物の樹脂成分に対する割合は、3重量%以上50重量%以下、更に好ましくは20重量%以下が好ましい。ヒドロキシ基含有のポリマーは含有量が多すぎると得られる塗膜の耐擦傷性が低下し、とくに塗膜面を外側にする使用方法には適さない。

【0012】この無機酸化物の超微粒子を紫外線硬化型樹脂にうまく分散させるためには、更に分散剤が必要であり、その分散剤としては、種々の界面活性剤がある。界面活性剤としては硫酸エステル系、カルボン系、ポリカルボン酸系等のアニオン系界面活性剤、高級脂肪酸アミンの4級塩等のカチオン界面活性剤、高級脂肪酸ポリエチレングリコールエステル系等のノニオン界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、アマイドエステル結合を有する高分子活性剤等がある。そのなかでも特にカルボン酸系、ポリカルボン酸系の分散剤が好適であり、例えば、 $R-COOH$ 、 $RSO_2NHC_6H_4COOH$ 、 $RSCH_2COOH$ 、 $RSOCH_2COOH$ 、 RCH_2COOH 、 $RCH(SO_3H)COOH$ などのスルホン酸-カルボン酸(R は例えば炭素数が10~20の飽和又は不飽和アルキル基を示す)などのカルボン酸系界面活性剤、くり返し単位が式 $-CH_2-CH(COOH)-$ 、 $-CH_2CH(CH_2COOH)-$ 、 $-CH(Ph)-CH_2-$ 、 $-CH(COOH)-CH(COOH)-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH(CH_2COOH)-$ などのポリカルボン酸系界面活性

剤が挙げられる。さらに具体的にはフローレン AF-405、G-685、G-820等(共栄油脂(株)製)を挙げることが出来る。分散剤の添加料は、酸化錫又はATOに対し0.1重量%以上10重量%以下が好ましい。

【0013】本発明の樹脂組成物を硬化させ被膜(塗膜)を形成させるにあたっては光重合開始剤が使用され、その光重合開始剤は予め樹脂組成物の中に溶解する。光重合開始剤としては、特に制限はなく各種公知のものを使用することができ、その使用量は樹脂組成物に対して0.1~15重量%、好ましくは、0.5~12重量%が良く、少なすぎると硬化性が低下するので好ましくなく、多すぎると硬化被膜の強度が劣化する。光重合開始剤の具体例としては、イルガキュア-184、イルガキュア-651(チバガイギー社製)、ダロキュア-1173(メルク社製)、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、*p*-ジメチル安息香酸エステル、チオキサントン、アルキルチオキサントン、アミン類等が挙げられる。なお、硬化物(硬化被膜)の膜厚は特に限定されず、用途に応じて例えば0.1~9 μm の範囲で選択できる。

【0014】更に、塗膜の表面のスリップ性を向上させる目的で、種々のスリップ剤を添加することが出来る。また組成物を塗工するときに発生する泡を制御する目的で消泡剤を添加することができる。本発明に於ける紫外線硬化性熱線遮断性樹脂組成物の製造方法及びこれをフィルムにコーティングする方法としては、例えば次の方法があげられる。予め湿式微粒子化法等によって有機溶媒中に0.5 μm 以下に微分散された酸化錫又はアンチモンをドープした酸化錫の分散液にカルボン酸系又はポリカルボン酸系の分散剤を加え、続いてヒドロキシ基を含有するポリマー樹脂を少量追加して微粒子の分散を安定化させる。しかる後に紫外線を照射することによって硬化可能な(メタ)アクリロイル基を持つ重合性(メタ)アクリレートから選ばれた未硬化のモノマーを単独もしくは2種以上添加し、更に光重合開始剤を溶解させて紫外線硬化性熱線遮断性樹脂組成物を得る。又この時に必要に応じて粘度調整用に溶媒を添加することができる。この組成物をフィルムにコーティングする方法としては例えば浸漬法、グラビアコート法、オフセットコート法、ロールコート法、バーコート法、噴霧法等の常法によって行われ、コートした後に熱風で溶媒を揮散させ続いて高圧水銀ランプ、カーボンアーク灯、キセノンランプ等を用いて紫外線を照射することによってフィルム表面上にコーティングされた組成物を瞬時に重合硬化させる。なお上記方法で使用する有機溶媒としては例えばトルエン、酢酸エチルなどが挙げられ、又コーティングフィルムとしてはポリエステル、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリアセタール、ポリカーボネートなどが挙げられる。

【0015】

【実施例】次に、実施例を掲げて本発明樹脂組成物の調整方法について詳細を述べるが、例文中の添加割合はすべて重量%で示す。

実施例1

攪はん器を備えた容器にトルエンに分散された0.1 μ m以下のATOの固形分50%の微粒子を30部取り、これに分散剤フローレンAF-405（共栄社油脂製のポリカルボン酸系分散剤）の3%トルエン溶液6部をよく攪はんしながら添加する。さらに攪はんしながらトルエンを20部加える。これに良く攪はんしながらポリエステル樹脂バイロン24SS（東亜合成製）7部を少しずつ添加する。ひきつゝいて紫外線硬化性樹脂ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート（KAYARAD DPHA 日本化薬製）20部をよく攪はんしながら少しずつ添加する。最後に光開始剤イルガキュア-184を1.4部とスリッパ剤SH-29PA（サンノプロ製）0.1部、トルエン10部を加えて、光開始剤が完全に溶解するまで攪はんして紫外線硬化型の熱線遮断製樹脂組成物（1）を得る。この組成物の固形分は41%、粘度11.7CPS.で分散安定であった。

【0016】実施例2

分散剤としてフローレンG-820の3%溶液を6部使用する以外は、実施例1と同様にして固形分41%、粘度13.4CPS.の樹脂組成物（2）を得た。

【0017】実施例3

ポリエステル樹脂としてバイロン24SSを10部使用する以外は実施例1と同様にして固形分41%、粘度11.5CPS.の樹脂組成物（3）を得た。

【0018】実施例4

ポリエステル樹脂としてバイロン20SSを7部使用する以外は実施例1と同様にして樹脂組成物（4）を得た。

【0019】実施例5

分散剤剤フローレンG-405の3%トルエン溶液を12部使用する以外は実施例1と同様にして樹脂組成物（5）を得た。

実施例6

トルエンに分散された酸化錫50%溶液を使用する以外は実施例1と同様にして樹脂組成物（15）を得た。

【0020】比較例1

ヒドロキシル基を有するポリエステル樹脂としてバイロン24SSを使用しない事以外は実施例1と同様にして樹脂組成物（6）を作成したが、安定した組成物は得られず、酸化錫が分離してきた。

【0021】比較例2

分散剤として、ポリカルボン酸系のフローレンG-405を使用しない事以外は実施例1と同様にして組成物（7）を作成した。

【0022】比較例3

紫外線硬化性樹脂としてジベンタエリスリトールヘキサアクリレートと光開始剤イルガキュア-184を使用しない以外は実施例1と同様にして樹脂組成物（8）を得た。インキの分散安定性は良好であった。

【0023】比較例4

ポリエステル樹脂としてバイロン24SS、分散剤としてフローレンG-405を使用しないこと以外は実施例1と同様にして樹脂組成物（9）を得た。

【0024】コーティングフィルムの作成

（1）膜厚50ミクロンのポリエステルフィルムに実施例1-9で得られた樹脂組成物を、コーティングバーでコーティングし溶剤を熱風で乾燥した後、80Wの高圧水銀ランプをコンベアスピード20m/分のスピードで照射し、硬化させて、目的のコーティングフィルムを得た。得られたフィルムの擦傷性、透明性を後記表1に示す。

（2）膜厚50ミクロンのポリエステルフィルムに実施例3の組成物（3）を膜厚2.7 μ 、3.5 μ 、4.6 μ にコーティングしたフィルム（a）、（b）、（c）及び未コートポリエステルフィルム（d）の分光特性を図1に示す。

（3）空間容積20×20×20cmの発泡スチレン製容器の内側5面を黒色に塗装した2個の容器を用意し、その各々の開口部に一方は透明ガラス板（厚さ1.5mm）をもう一方には同透明ガラスの内側に実施例3の組成物で作った（C）のフィルムを貼り合わせたものを置いて、直射日光下（天候：快晴、気温26.5℃）に於ける内温の温度上昇カーブを測定した。温度上昇の少ない方が熱線遮断性に優れていることを示す。

【0025】

【表1】

表1

	組成物の 分散安定性	PETフィルムに コーティングした時の塗膜物性		
		透明性	擦傷性	鉛筆硬度
組成物 (1)	良好	透明	◎	2H
(2)	良好	透明	◎	2H
(3)	良好	透明	◎	2H
(4)	良好	透明	◎	2H
(5)	良好	透明	◎	2H
(6)	非常に悪い	不透明	—	—
(7)	悪い	不透明	—	—
(8)	良好	透明	××	柔らかい
(9)	非常に悪い	不透明	—	—
(10)	良好	透明	◎	2H

【0026】

◎ : 非常に良好

×× : 非常に悪い

【0027】

【発明の効果】本発明の紫外線硬化型の熱線遮断性樹脂組成物の塗膜は、可視光領域の透過性が高いことが図1により、透明で耐擦傷性に優れていることが表1により、熱線遮断能のあることが図1及び図2によりそれぞれ明らかである。よって熱線遮断フィルムとして建物の

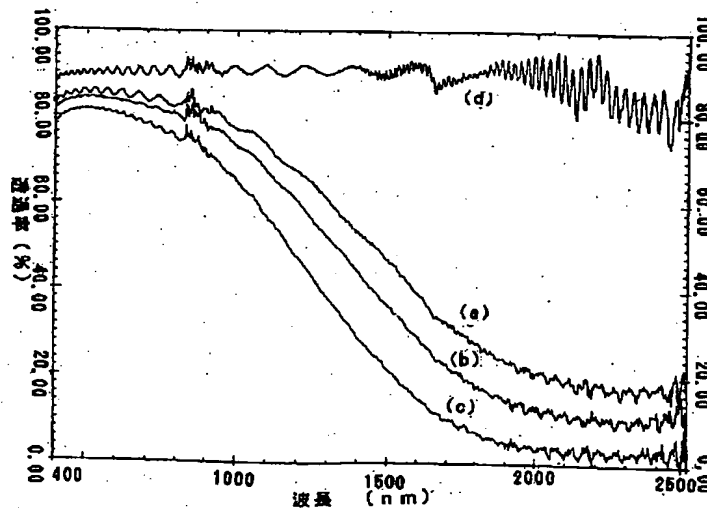
窓、車両の窓等への応用に最適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例3の組成物(3)のフィルム(a)、(b)、(c)及び未コートポリエステルフィルム(d)の分光特性図を示す。

【図2】実施例3の組成物(3)のフィルム(c)付ガラスと何も付けていないガラスを使用した場合の時間経過と内温上昇の関係を示す。

【図1】



【図2】

